

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-120171

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月7日

G 03 G 9/12
 // G 03 G 11/00
 13/26

7381-2H

7381-2H

7256-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用液体現像剤

⑯ 特 願 昭59-240410

⑰ 出 願 昭59(1984)11月16日

⑱ 発 明 者 中 村 正 延 東京都新宿区上落合2-21-12
 ⑲ 発 明 者 柳 田 泰 夫 浦和市町谷541-3
 ⑳ 発 明 者 桑 根 良 典 蕨市錦町2-7-24
 ㉑ 発 明 者 小 倉 克 之 国分寺市戸倉2-24-26
 ㉒ 発 明 者 伊 藤 哲 史 蕨市錦町2-7-24
 ㉓ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ㉔ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用液体現像剤

2. 特許請求の範囲

1. 電気絶縁性液体に定着剤を含有する粒子を分散させて成る電子写真用液体現像剤において、定着剤として、

(a) トリベンジリザンソルビトールによりゲル化されたイソシアネート化合物、及び

(b) イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を有する樹脂を含有することを特徴とする電子写真用液体現像剤。

3. 発明の詳述な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真用液体現像剤に関し、特に電子写真法を利用した印刷製版に好適に使用される電子写真用液体現像剤に関する。

(従来の技術)

電子写真法を利用した印刷製版法としては、例えば、印刷版として使用するに適した支持体を光導層で被覆し、静電帯電と露光によって像をつくり、トナーによって可視化し、定着した後、トナーによって被覆されていない部分を溶解して除去する方法(西ドイツ公開特許公報第

1572312号)、導電性被転写基材上にコロナ帯電さ

れたトナー像を直接的に転写する方法(特公昭41-7749号)等があり、本出願人もまた、前記した特公昭41-7749号の方法を改良したトナー像を導電性被転写基材へ転写する方法を先に、特願昭58-126123号で提案した。

これら転写方法で使用する液体現像剤としては、種々の公知のものが使用されてきたが、印刷版を作成する際には、定着性及び耐摩耗性の優れた液体現像剤を使用することが特に必要である。

そこで、本出願人は、先に定着性及び耐摩耗性に優れ、電子写真法を利用した印刷版の作成に使用可能な液体現像剤として、イソシアネート化合物及びイソシアネート基と反応しうる活性水素原子を有する樹脂を含有する液体現像剤を特願昭59-190070号にて提案し、特に長期保存安定性を必要とする場合には、イソシアネート化合物としてブロックイソシアネート化合物を用いることが好ましいことも合せて提案した。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、電子写真法を利用した印刷版の作成にあたり、好適に使用しうる液体現像剤に関し、特に定着性及び耐摩耗性に優れ、且つ、長期保存安定性にも優れた電子写真用液体現像剤を提供するものである。

特開昭61-120171(2)

(問題点を解決するための手段)

本発明は、電気絶縁性担体液に定着剤を含有する粒子を分散させて成る電子写真用液体現像剤において、定着剤として、

(a) トリベンジリデンソルビトールによりゲル化されたイソシアネート化合物、及び、

(b) イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を有する樹脂を含有することを特徴とする電子写真用液体現像剤に関する。

トリベンジリデンソルビトールは、一種のゲル化剤であり、ベンズアルデヒドとソルビトールを通常の酸触媒の存在下に脱水縮合させることで容易に得られる物質で、商品名「ゲルオールD」(新日本理化学株式会社製)で市販されている。

トリベンジリデンソルビトールによるイソシアネート化合物のゲル化は、トリベンジリデンソルビトールの官能基とイソシアネート基の化学反応により引き起こされるものではない。トリベンジリデンソルビトールをイソシアネート化合物と混合し、加熱した後、冷却することにより混合物全体が流動性を失ったスラリー状(例えばプリンのような状態)になる。よって、イソシアネート化合物の分子運動が拘束されて、イソシアネート化合物が不活性化されるもので

ある。故にイソシアネート化合物がトリベンジリデンソルビトールによって、他の物質に変化したため不活性化しているのではない。

トリベンジリデンソルビトールによりゲル化したイソシアネート化合物(以下、ゲル状イソシアネート化合物と言う。)は、定着時の加熱(120~200℃)により容易に本来の活性を回復し、活性水素原子を有する樹脂との反応を開始する。

本発明で用いられるイソシアネート化合物としては、例えばエチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、リウレンジイソシアネート、イソクロレンジイソシアネート等のジイソシアネート、及び、前記ジイソシアネート化合物と、水、多価アルコール、多価アミン或いは多価アルコールと多価基酸とから得られる低分子ポリエステルポリオールとの付加反応によって得られるイソシアネート化合物を挙げることができる。

本発明に用いるイソシアネート基と反応しうる活性水素

原子を含有する樹脂(以下、活性水素原子含有樹脂という。)は、例えば、酸基、1級または2級のアミノ基、カルボキシル基、ウレタン基、炭素基、又はメルカプト基等から成る群より選ばれる1種又は2種以上の基を含有する樹脂であり、樹脂の種類としては、(メタ)アクリル樹脂、ビニル樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、炭素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアミン樹脂、セルロース系樹脂等のいずれの樹脂でもさしつかえない。

前記したように、本発明の液体現像剤では、トリベンジリデンソルビトールとイソシアネート化合物とを加熱混合して、一時的に不活性化したイソシアネート化合物の形にして使用する。その際、トリベンジリデンソルビトールとイソシアネート化合物の混合比率は、トリベンジリデンソルビトール1重量部に対して、イソシアネート化合物を20~0.1重量部とすることが好ましく、20重量部以上混合すると、イソシアネート化合物の不活性化が不充分なため、長期保存安定性に問題が生じ易く、0.1重量部以下では、加熱定着時に、イソシアネート化合物の活性が回復しにくく、定着性が悪くなる傾向にある。

また、一方、イソシアネート化合物と活性水素原子含有樹脂の使用割合は、イソシアネート化合物1重量部に対し

て、活性水素原子含有樹脂20~0.05重量部の範囲で使用することが好ましく、この範囲外では、定着性に問題を生じ易い。

また、電気絶縁性担体液としては、10⁹Ω・cm以上の高い電気抵抗と3以下の低い誘電率を有する電気絶縁性の有機溶剤を使用することが好ましく、例えばヘキサン、ペンタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカンのほかエッソスタンダード石油社からアイソパーK、C、E、L、M等の商品名の下に販売されている有機溶剤の如き100~250℃の温度範囲に沸点を有する各種の脂肪族炭化水素溶剤を使用することができる。

本発明の液体現像剤は、前記した通り電気絶縁性担体液中に定着剤を含有する粒子を分散させて成るものであって、且つ、定着剤として、ゲル状イソシアネート化合物及び活性水素原子含有樹脂を有するものであるが、必要に応じて、更に、粒子中に着色剤、ウレタン化触媒、電荷制御剤、分散安定剤等の助剤を加えて、少量の電気絶縁性担体液と共に、ボールミル、サンドミル、アトライター等で均一に練肉して濃縮現像剤を調整し、さらに電気絶縁性担体液で希釈し調整する。

着色剤としては、特に制限なく、従来公知の各種顔料及び染料を使用でき、例えば、カーボンブラック、スピリッ

特開昭61-120171(3)

トブラック、アルカリブルー、フタロシアニングリーン、
オイルブルー、オイルバイオレット、フタロシアニンブルー、
ベンジジンイエロー、メチルオレンジ、ブリアント
カーミン、ファストレッド、メチルバイオレット、カー
ン88、ハンザイエロー等が挙げられる。

着色剤の使用量は前記した活性水素原子含有樹脂1重量部
当り2重量部以下の範囲とすることが望ましく、着色剤
の使用量が2重量部より多いと定着性に乏しくなる傾向が
ある。

ウレタン化触媒としてはジブチルスズジアセテートの如
き有機スズ化合物、トリアルキルアミンの如きアミン類を
併用できる。

電荷制御剤、並びに分散安定剤等のその他の助剤は、通
常、電子写真用液体現像剤に用いられるものをいずれも使
用することができ、電荷制御剤としては、例えばナフタン
酸コバルト、ナフテン酸銅、オレイン酸コバルト、オレ
イン酸銅等が挙げられ、分散安定剤としては、例えば、ア
マニ油、大豆油等の如き植物油やアクリル樹脂、チルベン
樹脂等、特開昭58-122557号、特開昭59-24549
号で本出願人が報告した（従後）アクリル樹脂が挙げられ
る。

以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本

発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定され
るものではない。

(実施例)

(1) イソシアネートゲルの製造

第1表に記載した配合組成をもつ材料混合物を0.5 l フ
ラスコにて、必要に応じて、溶解剤しながら、約180℃
に加熱して、混合した。全体を均一に混合した後、フラス
コから取り出し、冷却してイソシアネートゲルを得た。

(2) 電子写真用液体現像剤の調整

以下に示す方法で、濃縮現像剤を調整し、希釈して電子
写真用液体現像剤を製造した。

(A) 法-----第2表に記載した配合組成をもつ混合物を
ボールミルで均一に混合練肉して現像剤を調整した。この
濃縮現像剤50gを電気絶縁性担体液（「アイソバーG」
脂肪族炭化水素溶剤（エッソスタンダード石油社製））
2000gで希釈し、電子写真用液体現像剤を製造した。

(B) 法-----第2表に記載した活性水素基含有樹脂と着
色剤を150℃に加温して2本ボールミルで1時間練り、
充分に均一分散させた後、室温にまで冷却し、粉砕した。
この粉砕物40gに残りの第1表記載の混合物を加え、ボ
ールミルで均一に混合練肉して濃縮現像剤を調整した。こ
の濃縮現像剤100gを「アイソバーG」2000gで希

釈して電子写真用液体現像剤を製造した。

(4) 耐刷性の評価

前記の製造した液体現像剤を用いて、減圧写真機（特
開昭58-1225123号記載の装置）を用いて現像し、
その後、引き続き、ヒートロールを使用して150℃で
定着し、印刷版を作成した。その際、導電性被転写基板と
しては、一般に平版印刷版に用いられているアルミ板を使
用した。

この印刷版を平版印刷機に取り付け、平版印刷用標準イ
ンキを用いて実際の平版印刷と同様の条件下で印刷を行い、
10万枚印刷した時点で耐刷性の評価を、線細り、塵とび
等が発生せずに原画に忠実な印刷物が得られるかをもち
て行い、これを定着性及び耐摩耗性の評価とした。

(5) 長期保存安定性の評価

前記の製造した液体現像剤を500mlポリ容器に入
れ、室温（20～40℃）で保存し、液体現像剤として良
好に使用できる保存日数（可使用期間）をもって評価した。

比較のために、トリベンジリデンソルビトールを含まな
い以外は、すべて実施例と同様に現像剤を調整し、その現
像剤を評価した。

以上の各例の内容及び結果を第1～2表にまとめて記載
した。

第 1 表

		配 合 組 成			
イソシアネートゲル 名		(I)	(II)	(III)	(IV)
トリベンジリデンソルビトール		30g	50g	70g	40g
イソシア ネート 化合物	パーノックD-750QV. 75% ^(*)1)	70g	50g		
	H D I ^(*)2)			30g	
	I P D I ^(*)3)				60g
トリベンジリデンソルビトール（重量 部に対するイソシアネート化合物の量 （重量部））		1.75	0.75	0.43	1.5

特開明G1-120171(4)

第 2 頁

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例
液 体 固 化 剤	イソシアネート	(I)	4.5g			バーノック D-750 (3.2g)
		(II)		1.0g		
		(III)		4.5g		
		(IV)			3.0g	
	活性水素基含有樹脂	「ベッゾールJ-534」*4)	3.0g		3.0g	3.0g
		「エビコート1004」*5)		3.0g		
		「バーノックM-5201」*6)			2.0g	
	着色剤	「エルフタックスB」*7)	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g
		「スピリットブラック」*8)	1.5g		1.5g	1.5g
		「ニグロシンベースEX」*9)		1.5g		
電 子 写 真 用 液 体 固 化 剤	ナフチン酸コバルト	0.5g	0.2g		0.5g	0.5g
	リデシルペンゼンソルビトールカルシウム			0.5g		
	分散安定剤*10)	—	5g	—	—	—
	電解液増量剤 (「アイソパーC」)	200g	200g	200g	200g	200g
物 質	活性水素基含有樹脂に対するイソシアネート化合物の配合比 (質量比)	0.16	0.08	0.08	1.80	0.16
	活性水素基含有樹脂に着色剤の含有率 (%)	0.77	0.23	0.77	1.15	0.77
	電子写真用液体増量剤の製造方法	(A)	(B)	(A)	(A)	(A)
電子写真用液体増量剤の性能		正	正	良	正	正
印刷版の耐腐性の評価		良好	良好	良好	良好	良好
印刷版の耐腐性の評価 (可溶性)		6ヶ月以上	6ヶ月以上	6ヶ月以上	6ヶ月以上	7日

第1表中*1)～*10)は以下に示す通りである。

- *1) 「バーノックD-750」-----イソシアネート化合物 (大日本インキ化学工業製)。
- *2) 「HD」-----イソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製)。
- *3) 「IPDI」-----イソシアネート化合物 (ヘリッシェベルケヒュルスAG社製)。
- *4) 「ベッゾールJ-534」-----アルキッド樹脂 (大日本インキ化学工業製)。
- *5) 「エビコート1004」-----エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ樹脂)。
- *6) 「バーノックM-5201」-----油溶性ポリウレタン樹脂 (大日本インキ化学工業製)。
- *7) 「エルフタックスB」-----カーボンブラック (キャボット社製)。
- *8) 「スピリットブラック」-----ニグロシン染料 (オリエント化学社製)。
- *9) 「ニグロシンベースEX」-----ニグロシン染料 (オリエント化学社製)。
- *10) 「分散安定剤」-----ウレタン系性アクリル樹脂溶液 (特開昭58-122557号公報)。

(発明の効果)

トリペンリリデンソルビトールによりゲル化されたイソシアネート化合物を用いた本発明の液体増量剤は、長い可液時間と長期保存安定性を有するものである。

また、本発明の液体増量剤は、イソシアネート化合物と活性水素基含有樹脂を含有しており、それぞれに含まれているイソシアネート基と活性水素基が加熱により速やかに反応し、トナー粒子内及びトナー粒子相互間に強い化学結合を生成し、溶剤に不溶となり、機械的強度の優れた構造を形成するため、本発明の電子写真用液体増量剤は優れた耐摩耗性を有する。

加えて、生成したイソシアネート基と活性水素基の化学結合は、非常に強い個性を有するので、機械研磨がアルミ板の如き金属の平面に強い親和力と接着するため堅固な定着を得ることができる。

このように優れた耐摩耗性と定着性と長期保存安定性を有する本発明の液体増量剤は、種々の電子写真法を利用した印刷製版に使用される液体増量剤として好適なものである。

代理人 弁理士 高 橋 啓 利